

● 21世纪高等学校辅导教材

无机化学与普通化学 题解

贺克强 张开诚 金春华 主编

华中理工大学出版社

HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE
AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

无机化学与普通化学题解/贺克强 张开诚 金春华 主编
武汉:华中理工大学出版社,2000年4月
ISBN 7-5609-2169-8

- I. 无…
- II. ①贺… ②张… ③金…
- III. 无机化学-普通化学-题解
- IV. O6

无机化学与普通化学题解 贺克强 张开诚 金春华 主编

责任编辑:周芬娜
责任校对:戴文遐

封面设计:周 俐
责任监印:熊庆瑜

出版发行:华中理工大学出版社 武昌喻家山
邮编:430074 电话:(027)87542624

经销:新华书店湖北发行所

录排:华中理工大学惠友科技文印中心 电话:(027)87543977
印刷:武汉市新华印刷厂

开本:850×1168 1/32 印张:18.625 插页:1 字数:450 000
版次:2000年4月第1版 印次:2000年4月第1次印刷 印数:1-6 000
ISBN 7-5609-2169-8/O·212 定价:22.00 元

(本书若有印装质量问题,请向出版社发行部调换)

前 言

为了培养高素质的创新人材,我国高等教育正在经受全面改革。素质教育的加强使传统的教学思想、教学方法、教学手段面临着严峻的挑战。化学是素质教育中不可缺少的重要组成部分,遵循传授知识与开发智能相结合,课堂讲授与学生自学相结合,统一要求与因材施教相结合的原则,我们编写了本教学参考书。

本书依据教育部对高等工科院校无机化学和普通化学课程教学的基本要求,在主要选用大连理工大学无机化学教研室编写的《无机化学》和浙江大学普通化学教研室编写的《普通化学》中的典型习题,在参考国内外工科院校常用的有关教材,在集武汉地区近十所工科院校的基础化学课教师的丰富的教学经验的基础上编写而成。

本书分5篇共17章:

第Ⅰ篇为化学反应基本原理。包括化学热力学和化学动力学,溶液性质及四大化学平衡。

第Ⅱ篇为物质结构基础。包括原子结构,分子结构,晶体结构及配合物结构。

第Ⅲ篇为元素化学。包括主族元素,副族元素,稀有气体、镧系及锕系元素。

第Ⅳ篇为有机化合物。包括有机化学基础和常见有机化合物。

第Ⅴ篇为综合篇。包括综合型题解及试题库模拟试题。

编写本书的出发点:以工科本科学生为主要对象,内容不在全,不在深奥,而在于力求运用辩证唯物主义观点和科学方法,在理论联系实际的前提下,突出结构与物性的内在联系,元素的单质和化合物性质的变化与元素周期律的关系,掌握典型元素单质及其化合物的存在、制备、性质和应用,能够把化学反应基本原理为基础化学所用,学会正确书写反应方程式。

本书特色在于:

1. 每章都涵盖两方面的内容,一是知识要点,二是习题解析。知识要点部分总结了各章的重点、难点、学习线索,并对其分类归纳,是编者长期积累的教学心得,有助于学生解题时参考。习题解析部分主要围绕课程的重点、难点来选取题型,并进行解答和分析,以加深学生对该章的消化和理解,力求起到举一反三的作用。

2. 指出重点,强调实用,紧密联系课堂教学与实验教学内容。以元素化学为例,主族元素以第二、第三周期典型元素为主;副族元素以 Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag、Hg 为主;镧系、锕系以稀土元素为主。

3. 编有综合题。综合题是基础化学基本原理、基本知识的综合应用,综合题内容涉及到日常生活、工农业、科技、环保和相关专业,是锻炼和培养学生化学思维能力,创新精神的体现。

4. 编有试题库模拟试题。计算机科学命题的模拟试题可供学生正确地自我测试学习的能力和效果。

本书由华中理工大学、中国地质大学、武汉测绘科技大学、武汉工业大学、武汉科技大学、湖北工学院、武汉工业学院和江汉大学的有关基础化学课教师参加编写。其中参编者:余高奇第 1、2 章,张开诚第 3、4、5、6、7 章,张开诚、安黛宗第 8、9、10、11 章,贺克强第 12 章,肖忠柏第 13 章,袁继兵第 14 章,钦传光第 15 章,刘炼第 16、17 章(第 16、17 章内容由各院校参编者共同提供素材)。

全书由贺克强、金春华统稿、定稿。张开诚、肖忠柏、宿亚丽参加了部分统稿工作。

本书承蒙中国化学学会理事长,清华大学著名教授、博士生导师宋心琦作序。编委同仁对此深表谢意。另外本书的出版得到华中理工大学出版社的大力支持,在此表示感谢。

限于编者水平,不当之处敬请同行和读者批评指正。

编 者

1999 年 11 月

第 I 篇

化学反应基本原理

研究化学反应中最重要的三大问题:化学反应是否能够发生(反应的自发性);化学反应进行的快慢(化学反应速率);化学反应进行的限度(化学平衡)。由此构成了化学反应基本理论。化学热力学是利用热力学的理论和方法研究化学,它通过 4 个状态函数(U 、 H 、 S 、 G)及函数变(ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG),既可解决化学反应中的能量变化,又可解决化学反应的方向和限度问题。一个化学反应是否进行,首先要考虑热力学条件,再考虑反应速率的快慢。化学反应速率的大小受浓度、温度、催化剂等因素的影响,可由速率理论(碰撞理论,过渡状态理论)予以解释。化学反应速率属化学动力学研究的范畴,化学平衡属化学热力学研究的范畴。化学反应是否具有实用价值,反应速率固然重要,然而反应完成的限度更为重要,这就是化学平衡所要解决的问题。化学平衡涉及可逆反应达到平衡时诸物质的量之间的关系,平衡常数 $K^\ominus$ 是表征化学反应进行的限度的特征常数。物质的浓度或分压,以及催化剂的有无对平衡常数不产生影响,但是其数值则随反应方程式的书写不同而异。温度对化学平衡有很大的影响。化学平衡的实质,从动力学角度认为是正逆反应速率相等,是一个动态平衡,其影响因素主要有浓度、压力、温度等,其平衡移动可通过等温方程式予以定量解释。利用化学平衡及平衡移动原理,可解决各种溶液体系的平衡,及各种溶液的 pH 值和有关离子浓度的计算问题,这些溶液体系包括酸碱平衡、沉淀-溶解平衡、氧化还原平衡、配位平衡。不同的平衡体系可用不同的平衡常数表示,如 $K_w^\ominus$ 、 $K_a^\ominus$ ($K_b^\ominus$)、 $K_{sp}^\ominus$ 、 $K_{ox}^\ominus$ 、 $K_{red}^\ominus$ 等。所以在学习中真正理解和掌握化学平衡的特征、原理及计算是至关重要的。

第一章 化学热力学基础

知 识 要 点

1. 气体定律

理想气体是一种假想的气体,其分子本身不占有空间,分子间没有作用力。对于一定量(n)的理想气体,其温度(T)、压力(p)和体积(V)之间的关系为

$$pV = nRT$$

上式称为理想气体状态方程式。通常可以把高温低压下的真实气体近似看作理想气体。

在不同的特定条件下,理想气体状态方程式有着不同的表达形式,各种形式有不同的应用:

(1) n 一定时, p 、 V 、 T 改变, 则有 $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$ 。

(2) n 、 T 一定时, 即为波义耳定律: $p_1 V_1 = p_2 V_2$ 。

(3) n 、 p 一定时, 即为查理定律: $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ 。

(4) T 、 p 一定时, 即为阿佛加德罗定律: $\frac{n_1}{n_2} = \frac{V_1}{V_2}$ 。

(5) 将 $n = \frac{m}{M}$ 或 $\rho = \frac{m}{V}$ 代入理想气体状态方程, 则有:

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{\rho RT}{p}$$

由此关系式可推算气体的密度(ρ), 气体的摩尔质量(M), 相对分子质量, 并由此推断其分子式。

在理想气体状态方程基础上, 道尔顿提出了气体分压定律, 它

是处理混合气体的基本定律,即

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}, \quad p_{\text{总}} = \sum p_i$$

其中

$$p_i = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} p_{\text{总}}$$

2. 能量守恒定律

化学反应中的能量变化遵循能量守恒定律,即遵循热力学第一定律,其数学表达式为

$$\Delta U_{\text{体系}} = Q - W$$

内能(U)是体系内部能量的总和,是状态函数,内能的变化(ΔU)只与体系的始态和终态有关,而与变化所经历的途径无关。

热(Q)和功(W)是体系与环境之间能量传递的两种形式,能量的传递具有方向性,热和功不是状态函数。热力学上规定,体系吸热, $Q > 0$;体系放热, $Q < 0$;环境对体系做功, $W > 0$;体系对环境做功, $W < 0$ 。功有多种形式,体系因体积变化而对抗外压所做的功称为体积功,其他形式的功如电功、表面功等统称为非体积功。

3. 化学反应的热效应

化学反应在某恒定温度、且不做非体积功的条件下进行时,体系放出或吸收热量称为反应的热效应。

$$\text{恒容反应热} \quad Q_v = \Delta U$$

$$\text{恒压反应热} \quad Q_p = \Delta H$$

焓变 $\Delta H = H_2 - H_1$, H 是热力学函数,称为焓,其定义是: $H = U + pV$, H 是状态函数。焓变(ΔH)只与体系的始态和终态有关,而与变化的途径无关。若 $\Delta H > 0$ 表示体系吸热, $\Delta H < 0$ 表示体系放热。焓变与反应体系的压力、温度等因素有关。热力学上规定标准状态的压力 $p^\theta = 101325 \text{ Pa}$, $\Delta H^\theta(T)$ 表示体系在温度为 T 时,标准状态下的焓变。

4. 反应热的 ΔH 的计算方法

(1) 由标准生成焓($\Delta_f H_m^\theta$)求之:

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\theta(\text{生成物}) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\theta(\text{反应物})$$

(2) 由燃烧焓 ($\Delta_c H_m^\theta$) 求之:

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum_i \nu_i \Delta_c H_m^\theta(\text{反应物}) - \sum_i \nu_i \Delta_c H_m^\theta(\text{生成物})$$

(3) 由键焓 ($\Delta_b H_m^\theta$) 求之:

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum_i \nu_i \Delta_b H_m^\theta(\text{反应物}) - \sum_i \nu_i \Delta_b H_m^\theta(\text{生成物})$$

(4) 由盖斯定律间接计算求之:

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum_i \Delta_r H_m^\theta$$

(5) 由吉布斯公式求之:

$$\Delta H = \Delta G - T \cdot \Delta S$$

5. 熵和吉布斯函数

熵是体系微观粒子混乱程度的量度,熵(S)是状态函数,对于某化学反应其熵变:

$$\Delta_r S_m^\theta = \sum_i \nu_i S_m^\theta(\text{生成物}) - \sum_i \nu_i S_m^\theta(\text{反应物})$$

$\Delta_r S_m^\theta$ 可作为判断化学反应进行方向的依据,熵增有利于反应的正向进行。

化学反应中体系的焓变减少 ($\Delta_r H_m^\theta < 0$) 熵变增加 ($\Delta_r S_m^\theta > 0$) 都有利于反应正向进行。一个重要热力学函数,即吉布斯函数 G ,综合考虑了这二者的影响,吉布斯函数 G 的定义是 $G = H - TS$ 。它是状态函数。对于某化学反应其吉布斯函数变:

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum_i \nu_i \Delta_f G_m^\theta(\text{生成物}) - \sum_i \nu_i \Delta_f G_m^\theta(\text{反应物})$$

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(T) - T \Delta_r S_m^\theta(T)$$

$\Delta_r G_m^\theta$ 的物理意义是在恒温恒压下体系所作的最大有用功。

6. 化学反应的方向

根据 $\Delta_r G_m$ 判断:

$$\Delta_r G_m < 0 \quad \text{自发(正向)}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= 0 && \text{平衡} \\ \Delta_r G_m &> 0 && \text{非自发(逆向)}\end{aligned}$$

温度和压力对 $\Delta_r G_m$ 有较大的影响,这种影响不能忽略。在标准状态时,

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T \Delta_r S_m^\ominus(T)$$

故 $\Delta_r G_m^\ominus$ 只能用来判断标准状态下的反应方向。

标准状态下一般反应自发性的几种情况如下表所示:

反应	$\Delta_r H_m^\ominus$	$\Delta_r S_m^\ominus$	$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$	自发性
1	—	+	任意温度下 —	自发
2	+	—	任意温度下 +	非自发
3	—	—	$\begin{cases} T < T_{(\text{转})} & - \\ T > T_{(\text{转})} & + \end{cases}$	自发
				非自发
4	+	+	$\begin{cases} T > T_{(\text{转})} & - \\ T < T_{(\text{转})} & + \end{cases}$	自发
				非自发

$$T_{(\text{转})} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})}{\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})}$$

7. 化学平衡

化学平衡实质上表明了某一反应在特定条件下能够进行的最大限度,平衡时, $v_{(\text{正})} = v_{(\text{逆})} \neq 0$,即化学平衡是动态平衡,体系中各物质的量不再随时间变化而改变。平衡常数(K)仅与反应本身的性质及温度有关,其数值与计量方程式的书写有关。

标准平衡常数($K^\ominus$)是一个无量纲的量,在标准平衡常数表达式中,气态物质以 $\frac{p_i}{p^\ominus}$ 表示,溶液以 $\frac{c_i}{c^\ominus}$ 表示, $p^\ominus = 101325\text{Pa}$, $c^\ominus = 1.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

平衡常数的计算通常有以下几种方法:

(1) 通过计算反应平衡时各物质的组成求 $K^\ominus$,计算平衡组成时应明确反应平衡条件并正确处理物种的变化量与方程式的对应关系。

(2) 由热力学函数计算平衡常数,反应的标准吉布斯函数变

$\Delta_r G_m^\ominus$ 与 $K^\ominus$ 的关系为

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -2.303RT \lg K^\ominus, \lg K^\ominus = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus(T)}{2.303RT}$$

(3) 对于氧化还原反应, 可利用该反应构成的原电池的电动势($E^\ominus$)和电子转移数(n)求得反应的平衡常数:

$$\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.0592}$$

(4) 由 Van't Hoff 等压方程式计算不同温度下的平衡常数:

$$\lg \frac{K^\ominus(T_1)}{K^\ominus(T_2)} = \frac{-\Delta_r H_m^\ominus(T)}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

通常可取 $\Delta_r H_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298K)$ 。

(5) 利用多重平衡原理来求平衡常数:

在进行平衡组成计算时要明确化学反应的平衡条件, 即反应的温度、压力和体积, 并正确处理各物种的变化量与反应方程式的对应关系, 同时还要巧设未知数并合理取舍, 使运算简化。

8. 化学平衡的移动

化学平衡是相对的, 移动是绝对的。化学平衡遵循吕·查德里原理; 如果改变平衡体系的条件之一(如浓度、压力和温度), 平衡就向能减弱这个改变的方向移动。具体可用等温方程式判断平衡移动的方向:

$$\Delta_r G_m = 2.303RT \lg \frac{Q}{K^\ominus}$$

$$\text{当 } \Delta_r G_m = 2.303RT \lg \frac{Q}{K^\ominus} \begin{cases} < \\ = \\ > \end{cases} 0 \text{ 时,}$$

$$Q \begin{cases} < \\ = \\ > \end{cases} K^\ominus \begin{matrix} \text{平衡正向移动} \\ \text{平衡状态} \\ \text{平衡逆向移动} \end{matrix}$$

要注意催化剂只能缩短反应到达平衡的时间, 不能使平衡发生移动。

习题解析

【题 1】 容器内装有温度为 37°C 、压力为 $1.00 \times 10^6 \text{Pa}$ 的氧气 100g ，由于容器漏气，经过若干时间后，压力降为原来的一半，温度降为 27°C 。计算：

(1) 容器体积为多少？

(2) 漏出氧气多少克？

解 氧气摩尔质量为 $32\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，根据理想气体状态方程

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT$$

得

$$\begin{aligned} (1) \quad V &= \frac{mRT}{Mp} = \frac{100 \times 8.314 \times (273.15 + 27)}{32 \times 1.00 \times 10^6} \text{J} \cdot \text{Pa}^{-1} \\ &= 0.0078 \text{J} \cdot \text{Pa}^{-1} = 0.0078 \text{N} \cdot \text{m} \cdot (\text{N} \cdot \text{m}^{-2})^{-1} \\ &= 0.0078 \text{m}^3 = 7.8 \text{dm}^3 \end{aligned}$$

即容器体积为 7.8dm^3 。

(2) 设漏出氧气质量为 $x\text{g}$ ，则 $pV = \frac{m}{M}RT$ 可表示为

$$(1.00 \times 10^6 \times 0.5) \times 7.8 \times 10^{-3} = \frac{100 - x}{32} \times 8.314 \times (273 + 27)$$

解得 $x = 50$ ，即漏出氧气 50g 。

析 漏气前后，容器内气体均遵循理想气体状态方程，只不过体系的性质 p 、 m 和 T 均要作相应改变而已。

【题 2】 在实验室中用排水取气法制取氢气，在 23°C 、 100kPa 下，收集了 370cm^3 的气体。试求：

(1) 23°C 时该气体中氢气的分压；

(2) 氢气的物质的量(摩尔数)；

(3) 若在收集氢气之前，集气瓶中已有氮气 20cm^3 ，收集完了

时气体的总体积为 390cm^3 , 问此时收集的氢气的分压是多少? 氢气的物质的量又是多少?

(已知 23°C 时水的饱和蒸气压为 2.8kPa)

解 (1) 氢气的分压

$$p(\text{H}_2) = (100 - 2.8)\text{kPa} = 97.2\text{kPa}$$

(2) 氢气物质的量

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2) &= \frac{p(\text{H}_2)V}{RT} \\ &= \frac{97.2 \times 10^3 \times 370 \times 10^{-6}}{8.314 \times (23 + 273.15)} \text{mol} = 0.014\text{mol} \end{aligned}$$

(3) 依题意, 在 390cm^3 混合气体中, 氮气的分压为

$$p(\text{N}_2) = \frac{100 \times 20}{390} \text{kPa} = 5.1\text{kPa}$$

水蒸气的分压为

$$p(\text{H}_2\text{O}) = 2.8\text{kPa}$$

氢气的分压为

$$\begin{aligned} p(\text{H}_2) &= p_{\text{总}} - p(\text{N}_2) - p(\text{H}_2\text{O}) \\ &= (100 - 5.1 - 2.8)\text{kPa} = 92.1\text{kPa} \end{aligned}$$

氢气物质的量为

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2) &= \frac{p(\text{H}_2)V}{RT} \\ &= \frac{92.1 \times 10^3 \times 390 \times 10^{-6}}{8.314 \times (23 + 273.15)} \text{mol} = 0.014\text{mol} \end{aligned}$$

析 若在水面上收集氢气, 则

$$(1) p_{\text{总}} = p(\text{H}_2) + p(\text{H}_2\text{O})$$

$$(2) p_{\text{总}} = p(\text{H}_2) + p(\text{H}_2\text{O}) + p(\text{N}_2)$$

另外氮气在整个收集过程保持恒温, 因此存在

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 V_2$$

$$p(\text{N}_2) = \frac{100 \times 20}{390} \text{kPa}$$

【题 3】 使可燃样品(称重 1.0000g)在弹式热量计内完全燃

烧,以测定其反应热,必须知道_____、_____

和_____。

解 必须知道:加入弹式热量计中水的质量 $m(\text{H}_2\text{O})$; 燃烧后弹式热量计的温度差 ΔT ; 钢弹组件总热容 C_b 。

析 根据能量守恒定律,弹式热量计中,反应放出的热量在数值上等于水所吸收的热量与钢弹组件吸收的热量之和,即

$$Q = -\{c(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T + C_b \cdot \Delta T\}$$

其中 $c(\text{H}_2\text{O}) = 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 一般可由热力学数据表查出,因此要想知道 Q , 由上式可知必须预先知道 $m(\text{H}_2\text{O})$ 、 ΔT 和 C_b 三个物理量。

【题4】近 298.15K 时在弹式热量计内使 1.0000g 正辛烷 ($\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}$) 完全燃烧,测得此反应热效应为 -47.79 kJ (对 1.0000g 的 C_8H_{18} 液体而言)。已知正辛烷燃烧反应为: $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) + \frac{25}{2}\text{O}_2(\text{g}) = 8\text{CO}_2(\text{g}) + 9\text{H}_2\text{O}(\text{l})$; 试根据实验的测定,估算 1mol 正辛烷 ($\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}$) 完全燃烧的 (1) Q_v ; (2) $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})$ (或 Q_p)。

解 正辛烷的摩尔质量为

$$(12 \times 8 + 18 \times 1) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

依题意, 1mol 正辛烷 ($\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}$) 完全燃烧时,

$$(1) Q_v = -47.79 \times 114 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -5448.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \text{ 因为 } \Delta_r U_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - \Delta \nu \cdot RT$$

$$\text{依题意, } \Delta \nu = 8 - \frac{25}{2} = -\frac{9}{2}, \Delta_r U_m^\ominus = Q_v$$

所以 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})$

$$= [-5448.06 + (-\frac{9}{2}) \times 8.314 \times 298.2 \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -5459.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

析 用弹式热量计测出反应的热效应为恒容热效应 $Q_v(\Delta_r U_m^\ominus)$, 一般意义上的反应热效应为恒压热效应 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})$, 二者之间存在一定换算关系, 即 $\Delta_r U_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - \Delta \nu \cdot RT$, 式中 $\Delta \nu$ 为反应

中气态物质的化学计量系数之和(化学计量系数有正负之分,规定生成物为正,反应物为负。本例中 $\Delta\nu = 8 - \frac{25}{2} = -\frac{9}{2}$)。

化学热力学规定标准压力(气相物质)为 101.325kPa,标准浓度(溶液中溶质)为 $1.00\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。当体系中的所有物质或溶质均处于标准条件(压力或浓度)时,称体系处于标准态。

【题 5】 已知乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)在 351K 和 101.325kPa 时的蒸发热为 $39.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,试估算 1mol 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 在该蒸发过程中的 W_V (体积功)和 $\Delta_r U_m^\theta$ 。



依题意,该反应的恒压热效应为

$$\Delta_r H_m^\theta = 39.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为

$$\Delta_r U_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - \Delta\nu \cdot RT$$

其中 $\Delta_r H_m^\theta = 39.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta\nu = 1 - 0 = 1$, $T = 351\text{K}$, $R = 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,将这些数据代入上式得

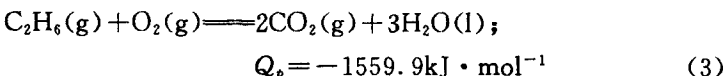
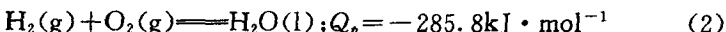
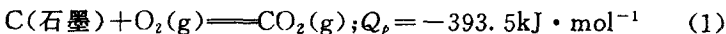
$$\begin{aligned}\Delta_r U_m^\theta &= (39.2 - 1 \times 8.314 \times 351 \times 10^{-3})\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 36.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}W_V &= -p \cdot \Delta V = -\Delta\nu \cdot RT \\ &= -1 \times 8.314 \times 351 \times 10^{-3}\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -2.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

析

$$\begin{aligned}\Delta_r U_m^\theta &= \Delta_r H_m^\theta - p \cdot \Delta V \\ p\Delta V &= \Delta(pV) = \Delta(nRT) = \Delta\nu RT\end{aligned}$$

【题 6】 已知下列热化学方程式:



不用查表,计算由石墨和氢气化合生成 1mol 的 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的反应热 Q 。

解 石墨和氢气化合生成 1mol 的 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的反应为



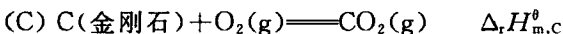
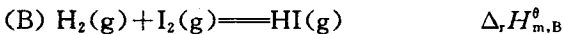
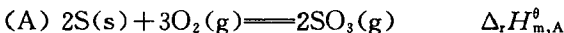
因为 $2 \times (1) + 3 \times (2) - (3) = (4)$

所以 $Q(4) = 2 \times Q(1) + 3 \times Q(2) - Q(3)$

$$\begin{aligned} &= [2 \times (-393.5) + 3 \times (-285.8) \\ &\quad - (-1559.9)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -84.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

析 本题的关键是,为什么反应(4)是 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的反应热表达式,以及如何由已知反应热的 3 个反应导出反应(4)。通过观察可知, $(4) = 2 \times (1) + 3 \times (2) - (3)$, 由盖斯定律可知, $Q(4) = 2 \times Q(1) + 3 \times Q(2) - Q(3)$, 将有关数据代入即可。

【题 7】 下列各热化学方程式的热效应 $\Delta_r H_m^\ominus$, 符合物质标准摩尔生成焓变 $\Delta_f H_m^\ominus$ 定义的是()。



答案 (D)。

析 凡在标准态下,由指定单质化合生成 1mol 的物质时的反应热效应称为该物质的标准摩尔生成焓变。

反应(A),得到的是 2mol 的 $\text{SO}_3(\text{g})$;在反应(B)中 $\text{I}_2(\text{g})$ 不是指定单质,在反应(C)中 $\text{C}(\text{金刚石})$ 也不是指定单质,因此答案只可能是(D)。

【题 8】 不用查表,将下列物质按标准摩尔熵 $S_m^\ominus(298.15\text{K})$ 值,由大到小的顺序排列。(a) $\text{K}(\text{s})$, (b) $\text{Na}(\text{s})$, (c) $\text{Br}_2(\text{l})$, (d) $\text{Br}_2(\text{g})$, (e) $\text{KCl}(\text{s})$ 。

解 排列顺序为: (d) > (c) > (e) > (a) > (b)

析 熵是体系混乱度(或无序度)的量度,体系混乱度越大,其熵值越大,一般情况下气态物质的标准摩尔熵大于液态物质的标

准摩尔熵,而液态物质的标准摩尔熵大于固态物质的标准摩尔熵;化合物的标准摩尔熵大于单质的标准摩尔熵;同为单质,分子量大,其对应的标准摩尔熵值大。因此有上列排序。但必须清楚,上述推论并不是绝对的,参见下表:

物质名称	标准摩尔熵 $S_m^\ominus(298.15\text{K})/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{H}_2(\text{g})$	130
$\text{Br}_2(\text{l})$	152
$\text{AgNO}_3(\text{s})$	140.7
$\text{AgCl}(\text{s})$	96.11
$\text{I}_2(\text{s})$	117

由表中可以看出:氢气的标准摩尔熵小于液态溴的标准摩尔熵,也小于固态硝酸银的标准摩尔熵;化合物氯化银的标准摩尔熵小于固态单质碘的标准摩尔熵。

【题 9】 已知温度为 298.15K 时,下列物质的有关热力学数据如下:

物质名称	$\Delta_f H_m^\ominus/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_4(\text{g})$	-74.85	186.27	-50.6
$\text{Cu}(\text{s})$	0	33.15	0
$\text{CuO}(\text{s})$	-157.3	42.63	-129.7
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.5	213.64	-394.36
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.83	69.91	-237.18
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.82	188.72	-228.59

计算反应 $\text{CH}_4(\text{g}) + 4\text{CuO}(\text{s}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{Cu}(\text{s})$

(1) 298.15K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$;

(2) $\Delta_r G_m^\ominus(500\text{K})$ 。

解 (1)
$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus$$

将有关数据代入可得,当温度为 298.15K 时反应的热效应为

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) + 2 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4) \\ &\quad - 4 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{CuO}) \\ &= [-393.5 + 2 \times (-285.83) - (-74.85)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}& -4 \times (-157.3)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\& = -261.11 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

同理可求当温度为 298.15K 时,

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= (213.64 + 2 \times 69.91 + 4 \times 33.15 - 186.27 \\& \quad - 4 \times 42.63) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\&= 129.27 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r G_m^\ominus &= [-394.36 + 2 \times (-237.18) - (-50.6) \\& \quad - 4 \times (-129.7)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\&= -299.32 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

另外通过公式 $\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(T)$ 也可求得当温度为 298.15K 时,

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= (-261.11 - 298.15 \times 129.27 \times 10^{-3}) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\&= -299.65 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

两种计算方法结果基本一致。

(2) 当温度为 500K 时, 水将以水蒸气形式存在, 此时反应为



该反应当温度为 298.15K 时,

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= [-393.5 + 2 \times (-241.82) - (-74.85) - 4 \\& \quad \times (-157.3)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\&= -173.09 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S_m^\ominus &= [213.64 + 2 \times 188.72 + 4 \times 33.15 - 186.27 \\& \quad - 4 \times 42.63] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\&= 366.89 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

温度变为 500K 时, 与温度为 298.15K 相比, 反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 基本保持不变。

$$\Delta_r G_m^\ominus(500\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) - 500 \times \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K})$$

将有关数据代入上式得

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(500\text{K}) &= [-173.09 - 500 \times 366.89 \times 10^{-3}] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\&= -356.54 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$